

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001128

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 007 523.9
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 March 2005 (29.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP05/01128

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 007 523.9

Anmeldetag: 17. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Umicore AG & Co KG, 63457 Hanau/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Bestimmung des Umschaltzeitpunktes von der Speicherphase zur Regenerationsphase eines Stickoxid-Speicherkatalysators und zur Diagnose seines Speicherverhaltens

IPC: F 01 N 9/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

**Verfahren zur Bestimmung des Umschaltzeitpunktes von der Speicherphase zur
Regenerationsphase eines Stickoxid-Speicherkatalysators
und zur Diagnose seines Speicherverhaltens**

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Abgasreinigung von überwiegend mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsmotoren, sogenannten Magermotoren, zu denen Dieselmotoren und mager betriebene Benzin-Motoren gehören. Magermotoren wurden zur Verminderung des Kraftstoffverbrauchs entwickelt. Im optimalen Fall sollen mit Ihnen bis zu 25% Kraftstoff eingespart werden können.
- 10 Ein Problem dieser Motoren ist die Entfernung der bei der Verbrennung entstehenden Stickoxide aus dem mageren Abgas. Die von diesen Motoren emittierten Stickoxide bestehen je nach Betriebszustand des Motors zu 60 bis 95 Vol.-% aus Stickstoffmonoxid. Die Stickoxide lassen sich aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes des mageren Abgases nur sehr schwer zu Stickstoff reduzieren und damit unschädlich machen. Eine
- 15 Möglichkeit zur Entfernung der Stickoxide besteht in der Reinigung der Abgase mit Hilfe eines Stickoxid-Speicherkatalysators.

- Stickoxid-Speicherkatalysatoren sind dem Fachmann weithin bekannt. Sie enthalten basische Oxide, Carbonate oder Hydroxide der Alkali-, Erdalkalimetalle und/oder Seltenerdmetalle sowie eine katalytische Komponente, zumeist Platin, zur Oxidation
- 20 des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid während des Normalbetriebs, das heißt während des Magerbetriebs, des Motors mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch. Während des Magerbetriebs wird das erzeugte Stickstoffdioxid in Form von Nitraten von den basischen Komponenten des Speicherkatalysators gebunden. Da ein Stickoxid-Speicherkatalysator nur eine begrenzte Speicherkapazität besitzt, muß er von Zeit zu
- 25 Zeit regeneriert werden, das heißt die gespeicherten Stickoxide müssen wieder freigesetzt und zu Stickstoff reduziert werden. Dies geschieht durch kurzzeitigen Betrieb des Magermotors mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch. Durch die notwendige, regelmäßige Regeneration des Speicherkatalysators wird die mit einem Magermotor maximal erreichbare Einsparung beim Kraftstoffverbrauch begrenzt.
- 30 Die von einem Speicherkatalysator aufgenommene Menge an Stickoxiden wird durch den sogenannten Stickoxid-Füllgrad, oder kurz Füllgrad, beschrieben. Der Füllgrad ist das Verhältnis der tatsächlich abgespeicherten Menge an Stickoxiden zu der Menge an

Stickoxiden, die bei den vorherrschenden Abgasbedingungen maximal im Katalysator gespeichert werden kann.

Für die mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator erzielbare Verminderung der Stickoxid-Emissionen ist es wichtig, die Regeneration rechtzeitig vor Überschreiten der Speicherkapazität des Speicherkatalysators einzuleiten. Hierzu wird gewöhnlich ein Grenz-Füllgrad festgelegt, der unterhalb der Speicherkapazität des Katalysators liegt. Der jeweilige, aktuelle Füllgrad wird während des Betriebs des Speicherkatalysators ermittelt. Überschreitet der aktuelle Füllgrad den Grenz-Füllgrad, wird die Regeneration des Speicherkatalysators eingeleitet. Wird der Grenz-Füllgrad niedrig gewählt, so sind die noch verbleibenden restlichen Emissionen an Stickoxiden gering, allerdings erhöht sich durch die häufige Regeneration der Kraftstoffverbrauch in unerwünschter Weise. Bei einem Grenz-Füllgrad nahe an der Speicherkapazität steigt der Anteil der nicht umsetzbaren Stickoxide an. Außerdem besteht die Gefahr, daß auf Grund einer ungenauen Ermittlung des aktuellen Füllgrades der festgelegte Grenz-Füllgrad häufiger überschritten wird, was die restlichen Stickoxid-Emissionen weiter erhöht.

Der während der Speicherphase vorliegende Stickoxid-Füllgrad wird dabei in der Regel kontinuierlich durch Integration der zu jedem Zeitpunkt pro Zeiteinheit eingespeicherten Stickoxid-Masse ermittelt. Zu diesem Zweck wird häufig ein mathematisches Modell des Speichervorgangs eingesetzt. So beschreibt die DE 100 36 453 A1 ein Verfahren zum Betreiben eines Stickoxid-Speicherkatalysators einer Brennkraftmaschine, wobei in einer ersten Betriebsphase (Speicherphase) die Stickoxide aus dem Abgas in den Speicherkatalysator eingespeichert und in einer zweiten Betriebsphase (Regenerationsphase) aus dem Speicherkatalysator ausgespeichert werden. Der Beginn der zweiten Betriebsphase wird an Hand eines Stickoxid-Füllstandes bestimmt, der an Hand eines Stickoxid-Einspeichermodells modelliert wird. Um den Anfang und das Ende der zweiten Betriebsphase möglichst genau und zuverlässig ermitteln zu können, wird der Stickoxid-Massenstrom hinter dem Speicherkatalysator erfaßt und in Abhängigkeit von dem erfaßten Wert korrigiert.

Neben dem Problem der Bestimmung des optimalen Zeitpunktes zur Umschaltung von der Speicherphase zur Regenerationsphase besteht bei einem Speicherkatalysator die Notwendigkeit, seine mit steigender Betriebsdauer abnehmende Speicherkapazität (Alterung) zu überwachen.

Die Alterung des Speicherkatalysators setzt sich aus einer temporären und einer permanenten Komponente zusammen. Bei der temporären Komponente handelt es sich

um eine Vergiftung durch die im Abgas enthaltenen Schwefelverbindungen. Diese bilden mit den basischen Komponenten des Speicherkatalysators Sulfate in Konkurrenz zu den Nitraten. Die Sulfate sind wesentlich stabiler als die Nitratre und lassen sich während der normalen Regeneration des Speicherkatalysators nicht entfernen. Sie vermindern daher zunehmend die Speicherkapazität für Nitratre.

Die Sulfatbeladung des Speicherkatalysators kann jedoch rückgängig gemacht werden. Dieser Vorgang wird als Desulfatisierung bezeichnet. Hierzu muß der Katalysator auf etwa 650 °C erwärmt und das Abgas angefettet werden. Typischerweise liegt die Luftzahl λ bei der Desulfatisierung im Bereich zwischen 0,7 und 0,98.

Bei der permanenten Alterung eines Speicherkatalysators handelt es sich um eine thermische Schädigung des Komponenten des Speicherkatalysators. Durch Überhitzung werden die Speichermaterialien selbst und auch die katalytisch aktiven Edelmetalle versintert und verlieren somit an aktiver Oberfläche. Dieser Prozeß kann nicht rückgängig gemacht werden.

Bei der Anwendung in einem Kraftfahrzeug, ist es notwendig die Alterung des Speicherkatalysators zu überwachen, um bei Bedarf eine Desulfatisierung einzuleiten, das Fahrzeug auf stöchiometrischen Betrieb umzuschalten oder gegebenenfalls ein Signal zum Austausch des Katalysators zu setzen. Dieser Vorgang wird als OBD bezeichnet (On Board Diagnosis). Ein geeignetes Verfahren zur Überprüfung des Wirkungsgrades eines Stickoxid-Speicherkatalysators, der im Abgastrakt einer mit magerem Gemisch betriebenen Brennkraftmaschine angeordnet ist, wird zum Beispiel in der DE 198 23 921 A1 beschrieben. Zu diesem Zweck wird die aktuelle Speicherkapazität des Stickoxid-Speicherkatalysators bestimmt und bei Unterschreiten einer vorgegebenen Mindestkapazität ein fehlerhafter Stickoxid-Speicherkatalysator diagnostiziert.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Genauigkeit bei der Ermittlung des Umschaltzeitpunktes von der Speicherphase zur Regenerationsphase eines Stickoxid-Speicherkatalysators zu verbessern und damit eine Möglichkeit für die weitere Optimierung des Kraftstoffverbrauchs beim Betrieb eines Stickoxid-Speicherkatalysators bei gleichzeitiger Beibehaltung niedriger Stickoxid-Emissionen zu eröffnen. Außerdem soll die Erfindung auch eine Möglichkeit zur On-Board-Diagnose der Leistungsfähigkeit des Stickoxid-Speicherkatalysators liefern.

Diese Aufgabe wird durch ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung des Umschaltzeitpunktes von der Speicherphase zur Regenerationsphase eines Stickoxid-Speicherkatalysators und zur Diagnose seines Speicherverhaltens gelöst. Der Stickoxid-Speicherkatalysator ist hierbei im Abgastrakt eines überwiegend mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsmotors angeordnet und speichert während der Speicherphase die im Abgas enthaltenen Stickoxide und setzt die Stickoxide in der Regenerationsphase, während derer der Verbrennungsmotor für eine Regenerationsdauer mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben wird, wieder frei und wandelt sie katalytisch um. Der Füllgrad wird während der Speicherphase kontinuierlich durch Integration der zu jedem Zeitpunkt pro Zeiteinheit eingespeicherten Stickoxid-Masse ermittelt und die Umschaltung wird an Hand des erreichten Füllgrades vorgenommen.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der nach erfolgter Regeneration verbleibende Füllgrad des Speicherkatalysators als Startwert für die Ermittlung des Füllgrades während der nächsten Speicherphase verwendet wird.

Das vorliegende Verfahren ist sowohl bei mit Benzin betriebenen Magermotoren als auch bei Dieselmotoren anwendbar.

Zur Bestimmung des Stickoxid-Füllgrades F des Speicherkatalysators während der Speicherphase (Magerbetrieb des Motors) kann die zu jedem Zeitpunkt pro Zeiteinheit eingespeicherten Stickoxid-Masse aus dem jeweiligen Stickoxid-Umsatz U und dem Stickoxid-Massenstrom im Abgas vor dem Katalysator ermittelt werden, wobei der jeweilige Umsatz unter anderem von dem schon vorliegenden Füllgrad, der Abgastemperatur, der Luftzahl λ des Abgases und vom Stickoxid-Massenstrom abhängt.

Der Stickoxid-Umsatz U ist gemäß Gleichung (1) definiert. $m_{\text{NOx,vor}}$ bezeichnet den Stickoxid-Massenstrom vor und $m_{\text{NOx,hinter}}$ den Stickoxid-Massenstrom hinter dem Speicherkatalysator:

$$U(F, T, \lambda) = \left(1 - \frac{m_{\text{NOx,hinter}}}{m_{\text{NOx,vor}}} \right) \cdot 100 \% \quad (1)$$

Der Stickoxid-Umsatz ist maximal, wenn der Speicherkatalysator völlig entleert ist. Mit zunehmender Füllung des Speicherkatalysators vermindert sich der Umsatz bis auf Null, wenn der Füllgrad den Wert $F = 1$ angenommen hat. Die im Abgas enthaltenen Stickoxide passieren dann den Speicherkatalysator ungehindert. Die Änderung des Stickoxid-Füllgrades ΔF während eines Zeitintervalls Δt ergibt sich gemäß Gleichung

(2) aus dem Stickoxid-Umsatz U durch Multiplikation mit dem gerade vorherrschenden Stickoxid-Massenstrom vor dem Katalysator $m_{\text{NOx,vor}}$.

$$\Delta F = U(F, T, \lambda) \cdot m_{\text{NOx,vor}}(t) \cdot \Delta t. \quad (2)$$

Der Füllgrad zum aktuellen Zeitpunkt kann durch Integration über die seit der letzten
5 Regeneration durchlaufenen Betriebszustände erhalten werden. Bei Erreichen eines Grenz-Füllgrades wird die Speicherphase beendet und die Regenerationsphase eingeleitet.

Beim Grenz-Füllgrad kann es sich um einen einmalig für den betreffenden Speicherkatalysator ermittelten, festen Wert handeln. Da jedoch die Speicherkapazität des
10 Speicherkatalysators nicht nur eine Materialeigenschaft ist, sondern auch von den gerade herrschenden Betriebsbedingungen abhängt, wird der Grenz-Füllgrad bevorzugt in Abhängigkeit von diesen Betriebsbedingungen festgelegt.

Bei mit Benzin betriebenen Magermotoren liegt die Dauer der Speicherphase etwa zwischen 60 und 120 Sekunden, während die Dauer der Regenerationsphase etwa 1 bis
15 5 Sekunden beträgt. Während der Speicherphase wird der Motor mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch mit einer Luftzahl λ von in der Regel über 1,3 betrieben. Die Luftzahl ist hierbei das auf stöchiometrische Verhältnisse normierte Luft/Kraftstoff-Verhältnis. Zur Regeneration des Katalysators wird der Motor mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben, das heißt die Luftzahl des den Motor verlassenden
20 Abgases ist kleiner 1. Gewöhnlich wird ein Wert zwischen 0,7 und 0,98 gewählt. Die Arbeitstemperatur typischer Speicherkatalysatoren liegt zwischen 150 und 550 °C.

Die Regeneration des Speicherkatalysators kann bei mit Benzin betriebenen Magermotoren ohne Probleme durchgeführt werden, da dieser Motorentyp auch mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch stabil betrieben werden kann. Die Regeneration des Speicher-
25 katalysators ist dabei zumeist vollständig, das heißt die zuvor abgespeicherten Stickoxide werden während der Regeneration nahezu vollständig wieder freigesetzt.

Der Stickoxid-Gehalt des Abgases von Dieselmotoren ist deutlich geringer als der von mit Benzin betriebenen Magermotoren. Dementsprechend kann die Speicherphase für den Speicherkatalysator im Abgastrakt eines Dieselmotors bei gleicher Speicherkapazität bis zu 300 Sekunden und mehr betragen. Da ein Dieselmotor bei Betrieb mit einem
30 fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch nicht sehr stabil läuft, ist die Regeneration des Speicherkatalysators schwierig. Hier kommt es häufig vor, daß die Regeneration zum Beispiel auf Grund von Änderungen des Betriebszustandes des Motors vorzeitig abgebrochen

werden muß und der Speicherkatalysator bei Beginn der neuen Speicherphase daher noch einen restlichen Füllgrad F_{Rest} an Stickoxiden aufweist, der erfindungsgemäß als Startwert für die Ermittlung des Stickoxid-Füllgrades während der nächsten Speicherphase verwendet wird.

5 Die Berücksichtigung des restlichen Füllgrades nach einer Regeneration als Startwert für die Ermittlung des Stickoxid-Füllgrades während der nächsten Speicherphase führt im Falle von mit Benzin betriebenen Magermotoren nur zu geringen Änderungen, da der Speicherkatalysator bei diesen Motoren während der Regeneration in der Regel immer fast vollständig entleert werden kann. Im Falle von Dieselmotoren ist die
10 vollständige Entleerung des Speicherkatalysators während der Regeneration jedoch nicht immer gewährleistet. Hier führt die erfindungsgemäße Berücksichtigung des restlichen Füllgrades bei der Bestimmung des Umschaltzeitpunktes zu einer deutlich besseren Leistung des Abgasreinigungssystems und in der Regel auch zu einem verminderten Kraftstoffverbrauch.

15 Der restliche Füllgrad nach erfolgter Regeneration des Speicherkatalysators kann unter Verwendung einer zuvor bestimmten Abhängigkeit des Füllgrades vom Füllgrad bei Beginn der Regeneration, von der Regenerationsdauer, der Luftzahl des Abgases während der Regeneration und der Abgastemperatur ermittelt werden. Zu diesem Zweck kann die zuvor bestimmte Abhängigkeit in Form empirisch ermittelter Kennli-
20 nienfelder oder als mathematisches Modell in der elektronischen Steuerung des Motors hinterlegt werden.

Gemäß Gleichung (2) wird zur Bestimmung des Füllgrades während der Speicherphase die zu jedem Zeitpunkt pro Zeiteinheit eingespeicherte Stickoxid-Masse aus dem jeweiligen Stickoxid-Umsatz und dem Stickoxid-Massenstrom im Abgas vor dem
25 Katalysator ermittelt. Zu diesem Zweck kann ein Stickoxid-Sensor hinter dem Speicherkatalysator im Abgastrakt angeordnet werden, der den Stickoxid-Massenstrom hinter dem Katalysator erfaßt. Der zur Berechnung des Umsatzes notwendige Stickoxid-Massenstrom vor dem Katalysator ist in der Regel in der elektronischen Steuerung des Motors für jeden Betriebspunkt in Form eines mathematischen Modells oder empirisch
30 ermittelter Kennlinienfelder abgespeichert und muß daher nicht unbedingt mit Hilfe eines zweiten Stickoxid-Sensors vor dem Katalysator gemessen werden. Die für den emittierten Stickoxid-Massenstrom des Motors wesentlichen Betriebsparameter sind unter anderem die Drehzahl, das Drehmoment (Last), das dem Motor zugeführte Luft/Kraftstoff-Verhältnis, Temperatur der Ansaugluft, Zündwinkel, Abgasrückführung
35 usw.

- Alternativ zur meßtechnischen Erfassung des Stickoxid-Massenstromes hinter dem Katalysator und damit auch des Stickoxid-Umsatzes können diese Größen auch rein rechnerisch ermittelt werden. Hierzu muß vorab die Abhängigkeit des Umsatzes vom Füllgrad des Speicherkatalysators für verschiedene Betriebszustände des Motors bestimmt werden. Der Speicherkatalysator wird zunächst konditioniert und dann der Umsatz ausgehend von einem vollständig entleerten Speicherkatalysator in Abhängigkeit vom sich einstellenden Füllgrad experimentell ermittelt. Diese funktionale Abhängigkeit wird in Form empirischer Daten, z.B. als Kennlinienfelder, oder als mathematisches Modell in der elektronischen Steuerung des Motors hinterlegt.
- 10 Der Füllgrad des Speicherkatalysators wird dann im Betrieb während einer Speicherphase durch Integration von Gleichung (2) über die seit der letzten Regeneration vergangenen Betriebszustände des Motors berechnet, wobei erfindungsgemäß als Randbedingung der restliche Füllgrad zu Beginn der Speicherphase zu berücksichtigen ist. Aus den Kennlinienfeldern oder dem mathematischen Modell wird zu diesem
- 15 Zweck der zum augenblicklichen Motorbetriebspunkt gehörige Stickoxid-Massenstrom $m_{\text{NOx,vor}}$ und der Umsatz U für den schon erreichten Füllgrad entnommen.

Die soeben beschriebene Bestimmung des Füllgrades ist ohne Rückgriff auf gemessene Umsatzwerte möglich. Dabei besteht jedoch die Gefahr, daß die Berechnungen sich infolge der Alterung des Speicherkatalysators zunehmend von den realen Verhältnissen entfernen. Daher empfiehlt es sich, den Stickoxid-Umsatz zusätzlich durch die schon oben beschriebene Messung des Stickoxid-Massenstromes hinter dem Katalysator zu bestimmen.

- Die zusätzliche Messung des Stickoxid-Massenstromes hinter dem Speicherkatalysator, beziehungsweise die Messung des Stickoxid-Umsatzes, ermöglicht durch Vergleich mit dem aus dem mathematischen Modell oder den empirischen Kennlinienfeldern ermittelten Stickoxid-Umsatz eine Diagnose der Speicherfähigkeit des Katalysators. Eine Verminderung der Speicherkapazität des Katalysators liegt vor, wenn der gemessene Stickoxid-Massenstrom den berechneten Stickoxid-Massenstrom über einen festgelegten Zeitraum und um einen vorgegebenen Betrag überschreitet. Ist dies der Fall, so wird zunächst versucht, die Speicherkapazität durch eine Schwefelregeneration (Desulfatisierung) wieder herzustellen. Nach wiederholter, erfolgloser Schwefelregeneration kann ein Signal zum Austausch des Speicher-Katalysators gesetzt werden. Bis zum Austausch des Katalysators kann der Motor auf stöchiometrischen Betrieb umgestellt werden, da erfahrungsgemäß ein geschädigter Speicherkatalysator noch eine ausreichende katalytische Aktivität für den stöchiometrischen Betrieb aufweist.

- Das bisher beschriebene Verfahren zur rechnerischen Ermittlung des Stickoxid-Umsatzes aus den Kennlinienfeldern oder unter Zuhilfenahme eines mathematischen Modells geht davon aus, daß der Zusammenhang zwischen Stickoxid-Umsatz und Stickoxid-Füllgrad unabhängig von dem nach einer Regeneration noch im Speicherkatalysator verbleibenden Füllgrad ist. Experimentelle Untersuchungen der Erfinder haben jedoch gezeigt, daß die Annahme einer solchen, von der unmittelbaren Vorgeschichte des Katalysators unabhängigen Relation eine grobe Vereinfachung darstellt. Es wurde gefunden, daß direkt nach einer teilweisen, beziehungsweise unvollständigen, Regeneration der Stickoxid-Umsatz des Speicherkatalysators höher ist als gemäß der Abhängigkeit des Stickoxid-Umsatzes vom Füllgrad nach vollständiger Regeneration zu erwarten wäre. Erst nach einer gewissen Zeit nähert sich sein Verhalten wieder dem Verhalten nach vollständiger Regeneration an. Diese Tatsache führt zu entsprechenden Fehlern bei der Integration des Füllgrades und somit zu einer fehlerhaften Bestimmung des Umschaltzeitpunktes von der Speicherphase zur Regenerationsphase.
- Daher kann eine weitere Verbesserung bei der Ermittlung des Umschaltzeitpunktes erzielt werden, wenn der jeweilige Stickoxid-Umsatz während der Speicherphase für den vorliegenden Betriebszustand und Zeitpunkt nach einer vorangegangenen, unvollständigen Regeneration des Speicherkatalysators entsprechend Gleichung (3) mit einer Korrektur versehen wird, wobei die Korrektur K aus einer zuvor bestimmten Abhängigkeit zwischen Stickoxid-Umsatz und Stickoxid-Füllgrad nach unvollständiger Regeneration ermittelt wird

$$\Delta F = [U(F, T, \lambda) + K(F, F_{\text{Rest}}, T, \lambda)] \cdot m_{\text{NOx}}(t) \cdot \Delta t, \quad (3)$$

wobei F_{Rest} der restliche Füllgrad nach erfolgter Teilregeneration ist.

- Wie schon erläutert, wurde gefunden, daß die Korrektur K mit ansteigendem Füllgrad F, das heißt mit zunehmendem Abstand des augenblicklichen Füllgrades vom restlichen Füllgrad F_{Rest} nach der letzten Regeneration ($F - F_{\text{Rest}}$), abnimmt, so daß sich das Verhalten des Katalysators mit steigendem Füllgrad wieder dem Verhalten von Gleichung (1) annähert. Näherungsweise kann daher die Korrektur als eine linear oder exponentiell mit $(F - F_{\text{Rest}})$ abfallende Funktion angenommen werden.
- Auch bei Verwendung von Gleichung (3) zur Integration des Füllgrades über die vergangenen Betriebszustände des Motors kann das Verfahren wieder durch eine Messung des Stickoxid-Massenstromes hinter dem Katalysator ergänzt werden, um eine Diagnosemöglichkeit für die Speicherkapazität des Katalysators zu schaffen.

Das folgende Beispiele und die Figuren dienen dem besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung. Es zeigen:

5 **Figur 1:** Abhängigkeit des Stickoxid-Umsatzes vom Füllgrad des Speicherkatalysators, berechnet als NO_2 in Gramm pro Liter Katalysatorvolumen [g/l], für einen Speicherkatalysator nach vollständiger Regeneration

Figur 2: Stickoxid-Schlupf [Vol.-ppm] nach Speicherkatalysator während wiederholter Speicherzyklen mit unvollständiger Regeneration

10 **Figur 3:** Verbleibender Füllgrad (Restfüllgrad F_{Rest}) eines Speicherkatalysators nach unvollständiger Regeneration (Teilregeneration) in Abhängigkeit von dem Füllgrad zu Beginn der Regeneration

Figur 4: Abhängigkeit des Stickoxid-Umsatzes von dem schon vorliegenden Füllgrad eines Speicherkatalysators nach unvollständiger Regeneration desselben

Beispiel

15 Es wurde ein konventioneller Speicherkatalysator durch Beschichten eines Wabenkörpers aus Cordierit (62 Zellen/cm^2 entsprechend 400 cpsi) mit einer Katalysatormasse auf der Basis von Bariumoxid angefertigt, die als katalytisch aktive Komponenten Platin und Rhodium auf einem aktiven Aluminiumoxid enthielt.

20 Für die folgenden Untersuchungen in einer Modellgas-Anlage wurde ein Bohrkern dieses Katalysators von 2,54 cm Durchmesser und 7,62 cm Länge verwendet. In der Modellgas-Anlage wurde der Katalysator bei einer Gastemperatur von 250°C und einer Raumgeschwindigkeit von 77000 h^{-1} verschiedenen Arbeitszyklen aus Speicher- und Regenerationsphasen unterworfen. Die Gaszusammensetzungen während dieser Phasen können der folgenden Tabelle entnommen werden. Der Katalysator besaß unter diesen Abgasbedingungen eine Speicherkapazität von etwa 2,5 Gramm NO_2 pro Liter
25 Katalysatorvolumen.

Tabelle: Gaszusammensetzung während Speicher- und Regenerationsphase

Gaskomponente	Speicherphase (mager)		Regenerationsphase (fett)	
Kohlenmonoxid	200	Vol.-ppm	2	Vol.-%
Wasserstoff	0	Vol.-ppm	0,7	Vol.-%
Propan	34	Vol.-ppm	1000	Vol.-ppm
Propen	80	Vol.-ppm	2060	Vol.-ppm
Stickstoffmonoxid	200	Vol.-ppm	200	Vol.-ppm
Sauerstoff	12	Vol.-%	1,4	Vol.-%
Kohlendioxid	6	Vol.-%	10,3	Vol.-%
Wasser (Dampf)	6,6	Vol.-%	12	Vol.-%
Stickstoff	Rest		Rest	
Luftzahl	2,27		0,93	

Stickoxid-Umsatz in Abhängigkeit vom Füllgrad nach vollständiger Regeneration des Speicherkatalysators

- 5 Zur Bestimmung des Stickoxid-Umsatzes in Abhängigkeit von der schon auf dem Katalysator gespeicherten Stickoxid-Masse nach jeweils vollständiger Regeneration wurde der Katalysator vor jeder Messung bei einer Gastemperatur von 550 °C mit 15 fett/mager Zyklen konditioniert. Danach wurde der Stickoxid-Umsatz während einer Speicherphase aus der Stickoxid-Konzentration vor und hinter dem Katalysator ermittelt und daraus die auf dem Katalysator abgespeicherte Stickoxid-Masse durch Integration über die Speicherphase berechnet. Die Normierung dieser Stickoxid-Masse auf die bei diesen Abgasbedingungen vorliegende Speicherkapazität von etwa 2,5 g NO_x pro Liter Katalysatorvolumen ergibt den Füllgrad des Speicherkatalysators.

- 15 Figur 1 zeigt das entsprechende Verhalten des Katalysators. Der Stickoxid-Umsatz ist für den vollständig regenerierten Katalysator nahezu 1 (100 %). Mit zunehmender Belegung durch Stickoxide nimmt der Stickoxid-Umsatz ab und geht bei Annäherung des Füllgrades an 100 % gegen Null.

- 20 Diese Form der funktionalen Abhängigkeit zwischen Stickoxid-Umsatz und Füllgrad ist nahezu unabhängig von der im Abgas enthaltenen Stickoxid-Konzentration und von seiner Raumgeschwindigkeit.

Stickoxid-Schlupf nach Speicherkatalysator während wiederholter Speicherzyklen mit unvollständiger Regeneration

Figur 2 zeigt den Stickoxid-Schlupf nach Katalysator für aufeinanderfolgende Arbeitszyklen aus jeweils einer Speicherphase von 320 Sekunden Dauer und einer
5 Regenerationsphase von lediglich 2 Sekunden.

Es ist leicht erkennbar, daß während einer Speicherphase der Stickoxid-Schlupf mit zunehmender Belegung des Speicherkatalysators zunimmt. Ohne Regeneration würde der Schlupf schließlich gleich der Stickoxid-Konzentration vor dem Katalysator sein. Die Speicherkapazität des Katalysators wäre erschöpft.

10 Die nach jeweils 320 Sekunden vorgenommene Regeneration reicht jedoch nicht aus, den Katalysator vollständig zu regenerieren, das heißt der Schlupf bei Beginn der nächsten Speicherphase weist schon einen endlichen Wert auf, der mit zunehmender Anzahl von durchgeführten Arbeitszyklen ansteigt, jedoch nach einer gewissen Zahl von Speicherzyklen einen konstanten Wert annimmt. In diesem eingeschwungenen
15 Zustand wird während einer Speicherphase genau so viel Stickoxid abgespeichert, wie während der Regenerationsphase wieder freigesetzt werden kann.

Die hier verwendeten Parameter (Dauer von Speicher- und Regenerationsphase) sind typisch für die Anwendung bei einem Dieselfahrzeug, wenn die Regenerationsphase wegen notwendiger Lastwechsel nicht vollständig zu Ende geführt werden kann. In
20 diesem Fall verbleibt auf dem Speicherkatalysator ein erheblicher Teil der in der letzten Speicherphase abgespeicherten Stickoxide. Erfindungsgemäß wird dieser Tatsache dadurch Rechnung getragen, daß bei der Verfolgung der nächsten Speicherphase der noch verbliebene Restfüllgrad des Speicherkatalysators F_{Rest} als Startwert bei der Berechnung der nachfolgenden Stickoxid-Abspeicherung berücksichtigt wird.

25 Nach unvollständiger Regeneration auf dem Speicherkatalysator noch verbleibender Restfüllgrad

Figur 3 zeigt die aus solchen Messungen gewonnene Abhängigkeit des noch auf dem Speicherkatalysator bei unvollständiger Regeneration verbleibenden Restfüllgrades von dem auf dem Katalysator bei Beginn der Regeneration vorhandenen Füllgrad. Es
30 besteht eine näherungsweise lineare Abhängigkeit dieser beiden Größen voneinander.

Zur Ermittlung der in Figur 3 gezeigten Abhängigkeit wurden zwei Serien von Arbeitszyklen gemäß Figur 2 aufgenommen. Bei der ersten Serie wies die Speicherpha-

se nur eine Dauer von 70 Sekunden bei 2 Sekunden Regenerationsphase auf. Die hieraus gewonnenen Meßpunkte sind in Figur 3 durch Quadrate gekennzeichnet. Die Speicherphase der zweiten Serie dauerte jeweils 320 Sekunden bei gleichbleibender Regenerationsdauer von nur 2 Sekunden. Die entsprechenden Meßpunkte sind durch
5 Dreiecke gekennzeichnet.

Abhängigkeit des Stickoxid-Umsatzes vom Füllgrad des Speicherkatalysators nach erfolgter, unvollständiger Regeneration des Speicherkatalysators

Die Abhängigkeit des Stickoxid-Umsatzes von dem Füllgrad des Speicherkatalysators nach jeweils vollständiger Regeneration wurde schon in Figur 1 gezeigt. Diese
10 Abhängigkeit dient zur Berechnung des Füllgrades während einer Speicherphase durch Integration über die Dauer der Speicherphase. Wird ein festgelegter Grenzwert erreicht oder überschritten, kann die Regeneration des Speicherkatalysators eingeleitet werden.

Die Kurve von Figur 1 kann erfindungsgemäß näherungsweise auch für die Berechnung des Füllgrades nach unvollständiger Regeneration verwendet werden. Genauere
15 Untersuchungen der Erfinder zeigten jedoch, daß direkt nach einer Regeneration der Stickoxid-Umsatz größer ist als gemäß des Restfüllgrades des Katalysators zu erwarten wäre. Daher wurde die Kurve von Figur 1 auch für den Fall einer unvollständigen Regeneration ermittelt. Hierzu wurde wieder eine Serie von Arbeitszyklen mit unvollständiger Regeneration aufgenommen und aus den Meßwerten die Abhängigkeit
20 des Stickoxid-Umsatzes vom Füllgrad ermittelt.

Die so ermittelten Kurven zeigt Figur 4 für die Kombination aus einer Speicherphase von 320 Sekunden mit einer Regenerationsphase von 2 Sekunden Dauer im Vergleich zu der entsprechenden Kurve nach vollständiger Regeneration gemäß Figur 1. Wie diese Abhängigkeit zeigt, ist der gemessene Stickoxid-Umsatz direkt nach unvollständiger
25 Regeneration deutlich größer als gemäß des Füllgrades nach vollständiger Regeneration zu erwarten wäre (Figur 1). Die Überhöhung des Stickoxid-Umsatzes geht jedoch mit zunehmendem Füllgrad schnell zurück, so daß nach kurzer Zeit der Stickoxid-Umsatz sich dem Wert nach vollständiger Regeneration angleicht.

Erfindungsgemäß kann daher nach erfolgter unvollständiger Regeneration die während
30 der nächsten Speicherphase zu berechnende Speicherbeladung durch Berücksichtigung der beschriebenen Überhöhung des Stickoxid-Umsatzes zum Beispiel durch ein Korrekturglied deutlich verbessert werden.

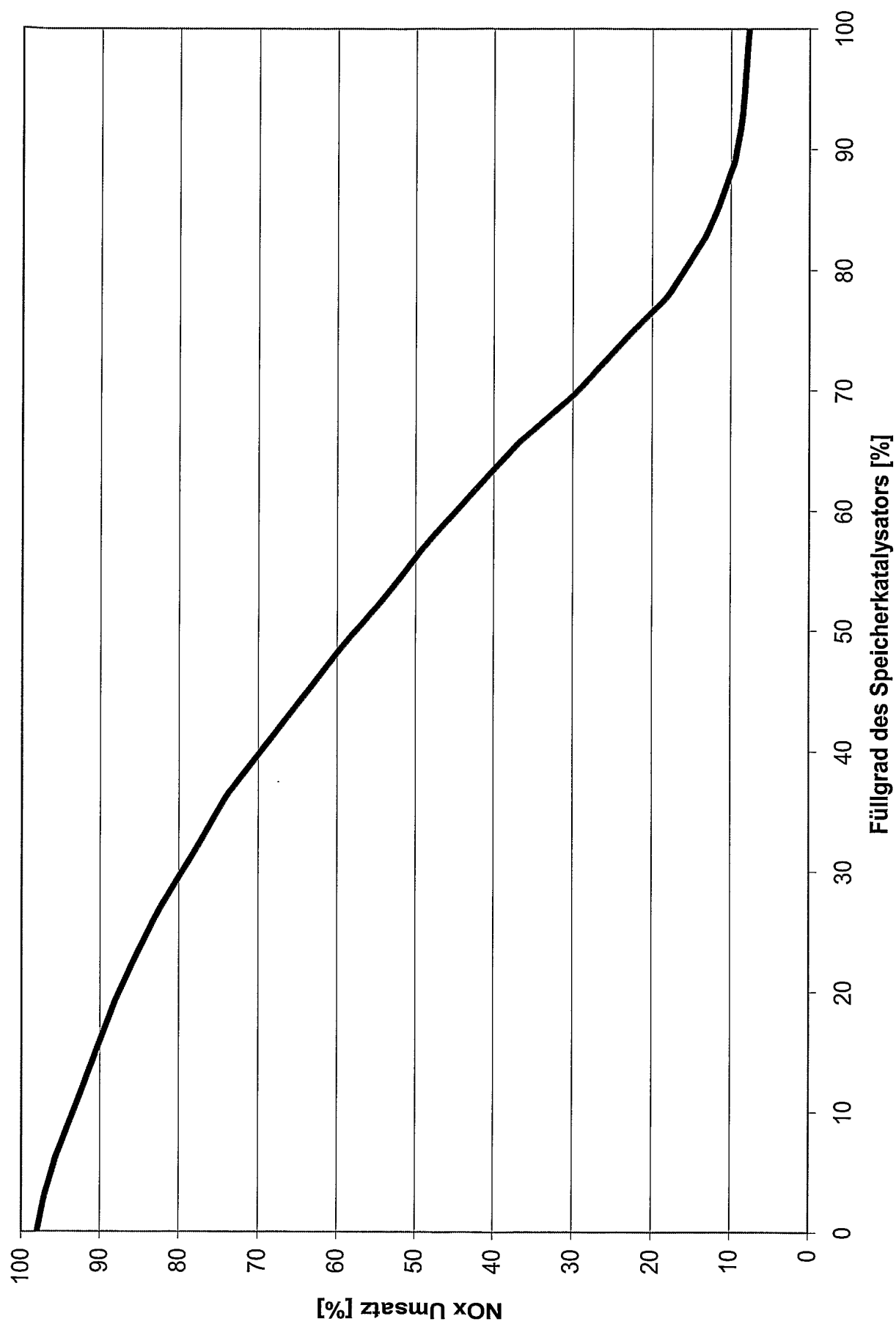
Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Umschaltzeitpunktes von der Speicherphase zur Regenerationsphase eines Stickoxid-Speicherkatalysators und zur Diagnose seines Speicherverhaltens, wobei der Stickoxid-Speicherkatalysator einen Stickoxid-
5 Füllgrad aufweist und im Abgastrakt eines überwiegend mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsmotors angeordnet ist und wobei sein Füllgrad während der Speicherphase kontinuierlich durch Integration der zu jedem Zeitpunkt pro Zeiteinheit eingespeicherten Stickoxid-Masse ermittelt und die Umschaltung an Hand des erreichten Füllgrades vorgenommen wird, dadurch gekennzeichnet,
10 daß der nach erfolgter Regeneration verbleibende Füllgrad des Speicherkatalysators als Startwert für die Ermittlung des Füllgrades während der nächsten Speicherphase verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, daß der nach erfolgter Regeneration noch verbleibende Füllgrad des Speicherkatalysators unter Verwendung einer zuvor bestimmten Abhängigkeit des Füllgrades vom Füllgrad bei Beginn der Regeneration, von der Regenerationsdauer, der Luftzahl des Abgases während der Regeneration und der Abgastemperatur ermittelt
20 wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die zu jedem Zeitpunkt pro Zeiteinheit eingespeicherte Stickoxid-Masse aus dem jeweiligen Stickoxid-Umsatz und dem Stickoxid-Massenstrom im Abgas vor dem Katalysator ermittelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß zur Bestimmung des Stickoxid-Umsatzes der Stickoxid-Massenstrom hinter dem Katalysator gemessen und der Stickoxid-Massenstrom vor dem Katalysator an Hand eines mathematischen Modells oder mit Hilfe eines zuvor empirisch ermittelten Stickoxid-Massenstromes für den jeweiligen Betriebspunkt bestimmt wird.

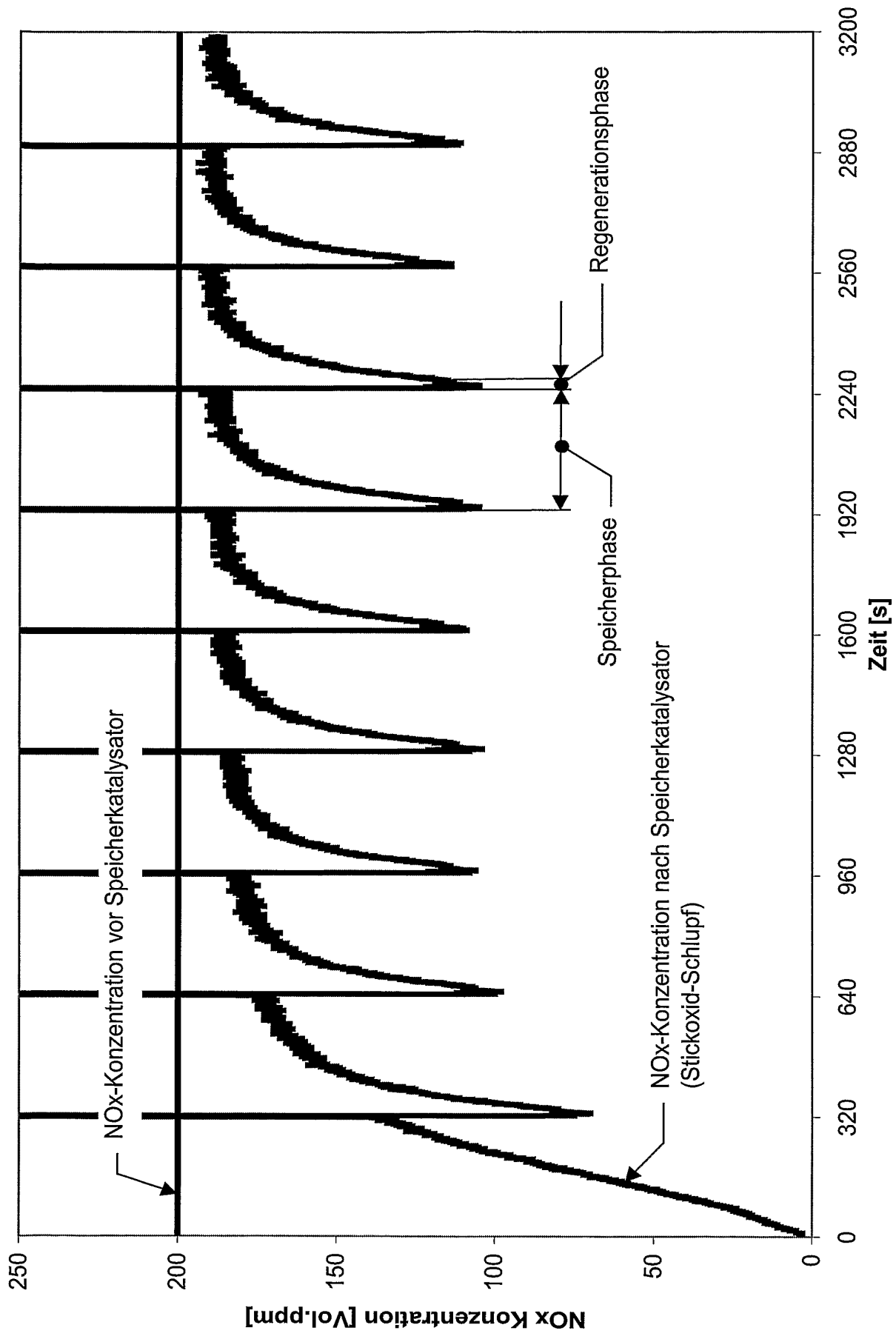
5. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stickoxid-Umsatz für den augenblicklichen Betriebspunkt des Motors mit
Hilfe eines mathematischen Modells oder empirischer Daten für einen vollständig
regenerierten Speicherkatalysator ermittelt und daraus der Stickoxid-Füllgrad des
Speicherkatalysators durch Integration über die seit der letzten Regeneration ver-
gangenen Betriebszustände des Motors berechnet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Ermittlung des Füllgrades der jeweilige Stickoxid-Umsatz mit einer Kor-
rektur versehen wird, wobei die Korrektur aus einer zuvor bestimmten Abhängig-
keit zwischen Stickoxid-Umsatz und Füllgrad nach unvollständiger Regeneration
ermittelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß zusätzlich der Stickoxid-Massenstrom hinter dem Katalysator gemessen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Diagnose der Speicherfähigkeit des Stickoxid-Speicherkatalysators der
gemessene Stickoxid-Massenstrom hinter dem Katalysator mit einem berechneten
Stickoxid-Massenstrom verglichen wird, wobei der berechnete Stickoxid-
Massenstrom aus dem gemäß Anspruch 5 berechneten Stickoxid-Umsatz und dem
Stickoxid-Massenstrom vor dem Katalysator ermittelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß, falls der gemessene Stickoxid-Massenstrom den berechneten Stickoxid-
Massenstrom über einen festgelegten Zeitraum und um einen vorgegebenen Be-
trag überschreitet, auf eine Verminderung der Speicherkapazität des Katalysators
geschlossen und eine Schwefelregeneration des Katalysators ausgelöst wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß nach wiederholter, erfolgloser Schwefelregeneration der Speicher-Katalysator
ausgetauscht wird.

Zusammenfassung

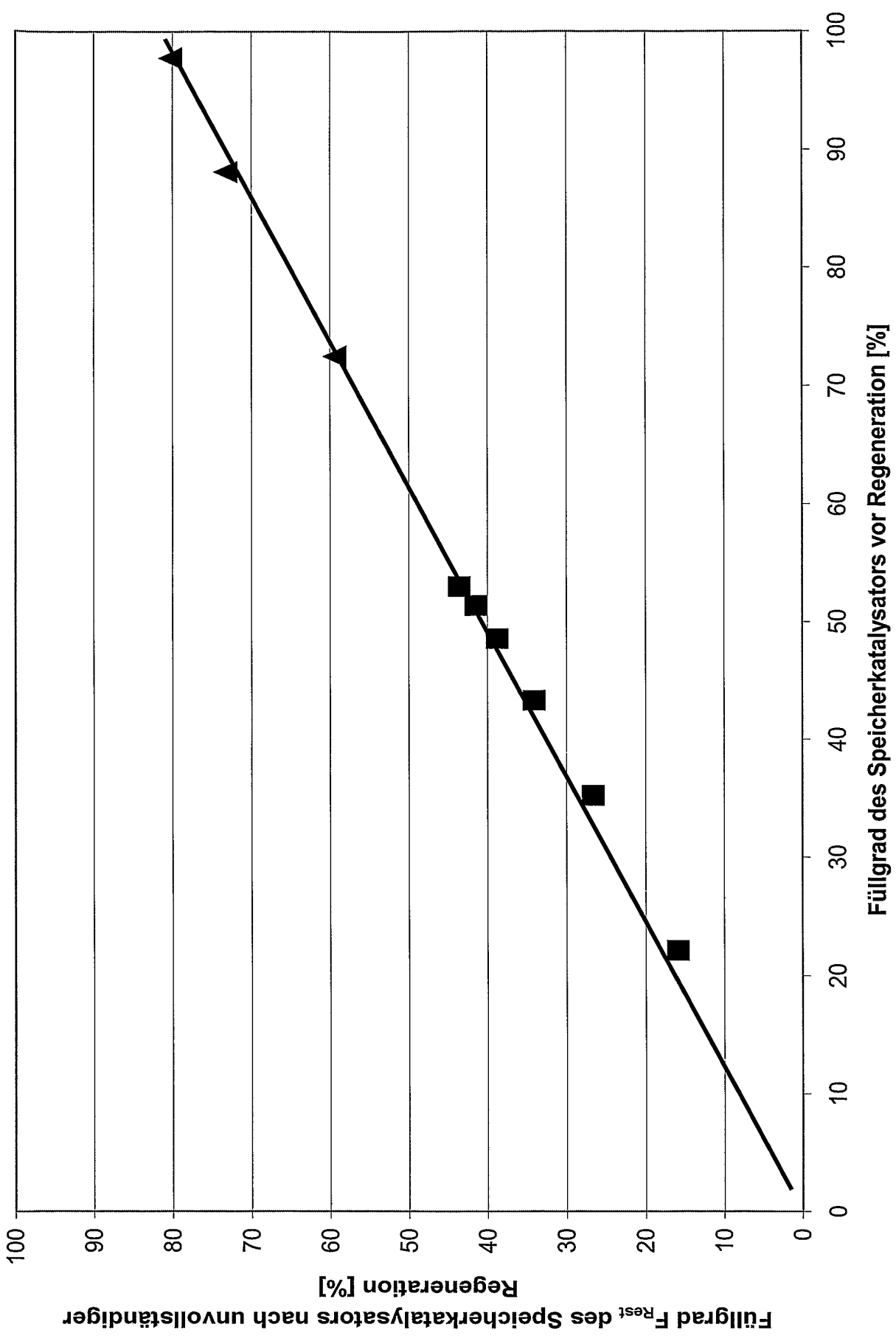
Bei der Regeneration eines Stickoxidspeicher-katalysators kann es zum Beispiel durch vorzeitigen Lastwechsel des Motors zu einem Abbruch der Regeneration und damit zu einer unvollständigen Entleerung des Speicherkatalysators kommen. Der nach einer solchen unvollständigen Regeneration noch im Katalysator verbleibende restliche Füllgrad wird als Startwert für die Berechnung des Füllgrades während der nächsten Speicherphase verwendet. Nach einer unvollständigen Regeneration ist der Stickoxid-Umsatz zunächst größer als auf Grund des restlichen Füllgrades zu erwarten wäre. Durch Berücksichtigung dieses erhöhten Umsatzes bei der Berechnung des Füllgrades während der Speicherphase kann die Genauigkeit der Berechnung weiter verbessert werden.



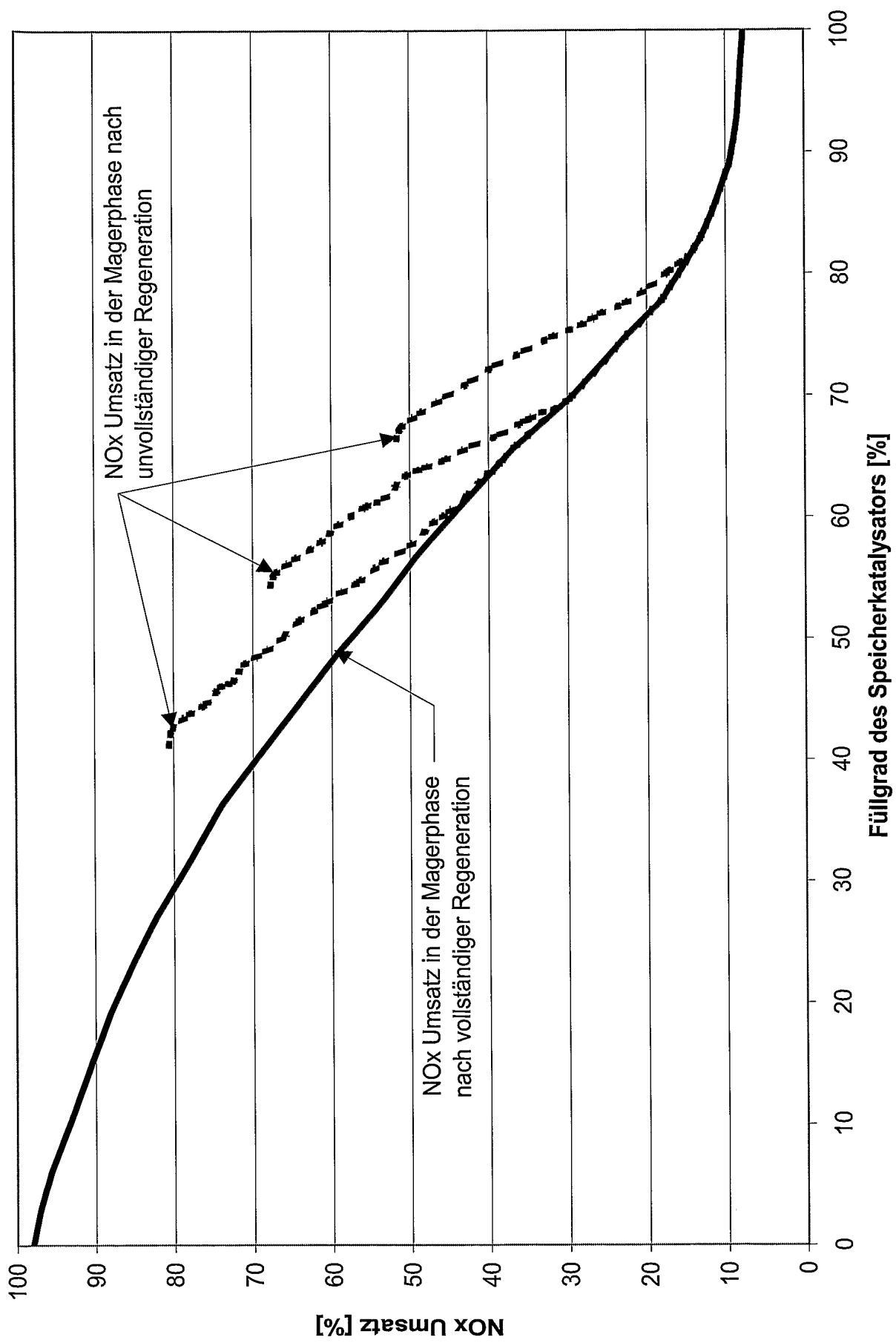
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4